

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-138057

(P2003-138057A)

(43)公開日 平成15年5月14日(2003.5.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 J 9/28	1 0 2	C 0 8 J 9/28	1 0 2 4 D 0 0 6
	CFG		CFG 4 F 0 7 4
B 0 1 D 53/22		B 0 1 D 53/22	4 F 1 0 0
69/02		69/02	5 H 0 2 1
71/64		71/64	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-336239(P2001-336239)

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(22)出願日 平成13年11月1日(2001.11.1)

(72)発明者 大矢 修生

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 八尾 澄

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 藤井 有一

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミド多孔質膜及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】電池セパレータや精密フィルタに用いる透過性の高いポリイミド多孔質膜およびその製造方法を提供する。

【解決手段】膜の内部においてポリイミド相と空間相とが網目構造を有して微細な連続孔を形成しており、膜の両表面では多孔質構造を有する、ガーレー数が200秒/100m<sup>1</sup>以下であるポリイミド多孔質膜、及び極限粘度数数が2.2以上のポリイミドまたはポリイミド前駆体の有機溶媒溶液を溶媒置換誘起の粘弾性相分離によりポリマー成分を析出し、多孔質化することを特徴とする請求項1あるいは5に記載のポリイミド多孔質膜の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】膜の内部においてポリイミド相と空間相とが網目構造を有して微細な連続孔を形成しており、膜の両表面では多孔質構造を有する、ガーレー数が200秒／100m<sup>1</sup>以下であるポリイミド多孔質膜。

【請求項2】ガーレー数が30～200秒／100m<sup>1</sup>、特に50～120秒／100m<sup>1</sup>／秒である請求項1に記載のポリイミド多孔質膜。

【請求項3】電池セパレーター用である請求項1に記載のポリイミド多孔質膜。

【請求項4】単層または複層の請求項1に記載のポリイミド多孔質膜。

【請求項5】実質的に独立孔を有さず連続孔からなり、空孔率が25～55%であるポリイミド多孔質膜。

【請求項6】極限粘度数が2.2以上のポリイミドまたはポリイミド前駆体の有機溶媒溶液を溶媒置換誘起の粘弾性相分離によりポリマー成分を析出し、多孔質化することを特徴とする請求項1あるいは4に記載のポリイミド多孔質膜の製造方法。

【請求項7】ポリイミドまたはポリイミド前駆体の有機溶媒溶液が、ポリイミドまたはポリイミド前駆体の濃度が12重量%以下でかつ溶液粘度が400ポイズ以上である請求項6に記載のポリイミド多孔質膜の製造方法。

【請求項8】溶媒置換誘起が、溶媒置換速度調整材を用いて凝固溶媒とポリイミドまたはポリイミド前駆体の有機溶媒溶液との直接接触を避けて行う請求項6に記載のポリイミド多孔質膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ポリイミド多孔質膜及びその製造方法に関する。この明細書において、微細な連続孔とは、任意の表面から細孔が通路状に他の表面まで連続している、いわゆる開放孔をいい、細孔が屈曲しながらある面から反対面に通じているものをいう。また、この明細書において、実質的に独立孔を有さずとは、ポリイミド多孔質膜の任意の断面の断面電子顕微鏡写真において、独立孔が全孔（連続孔と独立孔との合計）の30%以下の割合であることを意味する。この明細書において、ガーレー数とは透気抵抗度を示し、秒／100m<sup>1</sup>で表示され、JIS-P8117で測定されるものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、物質分離用の膜としては、ガス状分子を分離するための数十Åの目開きを有する有するガス分離膜から、固体粒子を分離するフィルターまで多数ある。公知のフィルターは、目開き（渦過孔径）が大きく、微小な粒子の捕集効率が低く、微粒子の捕集が困難であった。また、気体から粉塵捕集・分離用のバグフィルターは、目開きは、特に細かいもので、せいぜい10μm程度である。耐熱性のバグフィルターは、多くはガ

ラス繊維、アラミド繊維、炭素繊維などの耐熱性繊維からなる。

【0003】例えば、特開平10-5521号公報には、強度、耐久性を備えたポリイミド繊維からなるフィルター要素が開示されている。また、特開平10-298340号公報には、水処理、精密渦過に好適なポリオレフィン微多孔膜の製造方法が開示されている。しかし、ポリオレフィン多孔膜は、温度200°C以上の耐熱性用途には、フィルターとして、耐熱性の点で不適当である。一方、耐熱性樹脂繊維からなるフィルター要素は、厚くて、重量的に重いという欠点がある。

【0004】そこで、この発明者らにより特開平11-310658号公報に記載されているように、フィルム断面に貫通孔を有し且つ表面に緻密層の存在しないポリイミド多孔質膜およびその製造法が提案された。この製造法は、ポリイミド前駆体溶液を基板上に流延し、溶媒置換速度調整材を介して凝固溶媒に接触させることによって、上記貫通孔を有するポリイミド前駆体の多孔質膜を析出させている。また、特開2001-145826号公報に記載されているように、ポリイミド前駆体に良溶媒と非溶媒の混合液をドープとして用いることを特徴とするポリイミド多孔質膜の製造方法が提案された。

【0005】前記の方法によれば、微細な連続孔を有するポリイミド多孔質膜が得られる。しかし、透過性を高くするために空孔率を大きくすると独立孔の割合が多くなり却って透過性が低くなり、より透過性の高いものが求められている。つまり、電池セパレーターや精密フィルターに用いるとき透気性能の点から、上記の改良が求められている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、より透過性の高いポリイミド多孔質膜およびその製造方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】この発明は、膜の内部においてポリイミド相と空間相とが網目構造を有して微細な連続孔を形成しており、膜の両表面では多孔質構造を有する、ガーレー数が200秒／100m<sup>1</sup>以下であるポリイミド多孔質膜に関する。

【0008】また、この発明は、実質的に独立孔を有さず連続孔からなり、空孔率が25～55%であるポリイミド多孔質膜に関する。さらに、この発明は、極限粘度数が2.2以上のポリイミドまたはポリイミド前駆体の有機溶媒溶液を溶媒置換誘起の粘弾性相分離によりポリマー成分を析出し、多孔質化する上記のポリイミド多孔質膜の製造方法に関する。

## 【0009】

【発明の実施の形態】この発明の好適な実施の形態を以下に説明する。

1) ガーレー数が30～200秒／100m<sup>1</sup>、特に5

0~120秒/100m<sup>l</sup>である上記のポリイミド多孔質膜。

2) 電池セパレーター用である上記のポリイミド多孔質膜。

3) 単層または複層の上記のポリイミド多孔質膜。

【0010】4) ポリイミドまたはポリイミド前駆体の有機溶媒溶液が、ポリイミドまたはポリイミド前駆体の濃度が12重量%以下でかつ溶液粘度が400ポイズ以上である上記のポリイミド多孔質膜の製造方法。

5) 溶媒置換誘起が、溶媒置換速度調整材を用いて凝固溶媒とポリイミドまたはポリイミド前駆体の有機溶媒溶液との直接接触を避けて行う上記のポリイミド多孔質膜の製造方法。

【0011】この発明のポリイミド多孔質膜は、ガーレー数が200秒/100m<sup>l</sup>以下であり、好適には30~200秒/100m<sup>l</sup>、特に50~120秒/100m<sup>l</sup>である。ポリイミド多孔質膜のガーレー数が200/秒より大きいと目的を達成することができない。この発明のポリイミド多孔質膜は、好適には表面の孔の平均孔径が0.01~2μmであり、特に0.03~1μmである。

【0012】また、この発明のポリイミド多孔質膜は、好適には最大孔径が5μm以下である。さらに、この発明のポリイミド多孔質膜は、好適には膜厚が5~100μmである。膜厚が5μmより薄いと、機械的強度が弱いものになってしまふ。また、膜厚100μmを越えると、連続孔の割合が減少し、通過量が少なくなる。

【0013】また、この発明のポリイミド多孔質膜は、耐熱温度が200°C以上である。ここで言う耐熱性とは、たとえばDSCで評価したガラス転移温度(T<sub>g</sub>)のことを言う。耐熱温度が200°Cより低くなると、形状が熱によって、収縮したり、伸びたり、変形することができる。

【0014】この発明のポリイミド多孔質膜は、1層もしくは2層以上を積層し、あるいはポリイミド多孔質膜と他の不織布あるいは多孔膜、織物を積層することによってフィルターとして使用することができる。1層または2層以上のポリイミド多孔膜を組み合わせると、さらに、フィルターとして、幅広い性能が期待できる。2層以上組み合わせて使用すると、捕集率がさらに増加する。また、他のフィルターエレメントである不織布、織物を積層して単層または複層構造のフィルターを得ることができる。組み合わせる不織布、織物としては、ガラス纖維、炭素纖維、金属纖維、有機耐熱性纖維などの不織布、織物などが耐熱性で好ましい。また、他の多孔質の炭素板、黒鉛粉末、窒化珪素、窒化アルミなど無機物の焼結膜、板状のものも多孔膜であれば好適に使用することができる。

【0015】特に、ポリイミド多孔質膜を有するフィルターからなるバグフィルターは、0.5μm以上の微粒

子が捕捉される。

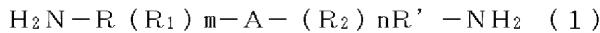
【0016】この発明のポリイミド多孔質は、好適には次の方法によって製造することができる。極限粘度数数が2.2以上、特に3~4.5のポリイミドまたはポリイミド前駆体、好適にはポリイミド前駆体の溶液、好適にはポリイミド前駆体溶液の流延物を溶媒置換速度調整材を介して凝固溶媒と接触させてポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行い、次いで多孔質化されたポリイミド前駆体フィルムを熱イミド化あるいは化学イミド化してポリイミド多孔質を製造する。前記の極限粘度数数が2.2未満では目的とするガーレー数が200秒/100m<sup>l</sup>以下のポリイミド多孔質を得ることが困難である。

【0017】以下、この発明のポリイミド多孔質の製造方法に関し、好適例であるポリイミド前駆体を使用する場合について述べるが、ポリイミドについても同様に行うことできる。前記のポリイミド前駆体とは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分、好ましくは芳香族モノマーを重合して得られたポリアミック酸あるいはその部分的にイミド化したものであり、熱イミド化あるいは化学イミド化することで閉環してポリイミド樹脂とすることができるものである。ポリイミドとは、イミド化率(I.R.測定法)が約70%以上、好適には約90%以上の耐熱性ポリマーである。

【0018】前記のポリイミド前駆体の溶媒として用いる有機溶媒は、パラクロロフェノール、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ピリジン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、フェノール、クレゾールなどが挙げられる。

【0019】前記のテトラカルボン酸成分とジアミン成分は、上記の有機溶媒中に大略等モル溶解し重合して、極限粘度数数(30°C、NMP/水混合溶媒、ウベローデ粘度計)が2.2以上、特に3~4.5であるポリイミド前駆体が製造される。また、重合を約80°C以上の温度で行った場合に、部分的に閉環してイミド化したポリイミド前駆体が製造される。前記の2.2以上の極限粘度数ポリイミド前駆体は、市販のジアミンおよびテトラカルボン酸二無水物を使用しても達成することができず、ジアミンを昇華精製しテトラカルボン酸二無水物の水分吸着を防止したものをそれぞれ使用することが好ましい。

【0020】前記のジアミンとしては、例えば、一般式(1)



(ただし、前記一般式において、RおよびR'は直接結合あるいは二価の芳香族環、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、水素、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロゲン原子などの置換基であり、Aは、直接結合、O、S、CO、SO<sub>2</sub>、S<sub>O</sub>、CH<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>などの二価の基であり、mお

よりnは1~4の整数である。)で示されるジアミン化合物、特に芳香族ジアミン化合物が好ましい。

【0021】前記芳香族ジアミンの具体的な化合物としては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下、D A D Eと略記することもある)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジアミン(以下p-PDAと略記することもある)などが挙げられる。

【0022】また、前記のジアミン成分としては、ジアミノピリジンであってもよく、具体的には、2, 6-ジアミノピリジン、3, 6-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジンなどが挙げられる。ジアミン成分は上記の各ジアミンを2種以上組み合わせて使用してもよい。

【0023】前記のテトラカルボン酸成分としては、好適にはビフェニルテトラカルボン酸成分が挙げられ、例えば3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、s-B P D Aと略記することもある)、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、a-B P D Aと略記することもある)が好ましく、上記の各ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の混合物であってもよい。

【0024】また、上記のテトラカルボン酸成分は、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)チオエーテルあるいはそれらの酸二無水物であってもよい。

【0025】前記のポリイミド前駆体は、前記有機溶媒に12重量%以下、特に1%~12重量%の割合で溶解してポリイミド前駆体溶液に調製することが好ましい(有機溶媒を加えてもよくあるいは重合溶液をそのまま用いても良い)。ポリイミド前駆体の割合が12重量%より大きいと多孔質フィルムのイオン透過性が低下するため、上記範囲の割合が好適である。また、調製されたポリイミド前駆体溶液の溶液粘度は400ポイズ以上、特に400~10000ポイズが好ましい。

【0026】ポリイミド前駆体溶液にはその他、纖維、粉末、織物などの充填材を配合してもよい。たとえば、炭素纖維、ガラス纖維、窒化珪素纖維、金属纖維、黒鉛粉末、窒化珪素、窒化硼素、石英、炭素纖維布などを配合してもよい。これらの添加剤及び補強材は上記ポリイミド前駆体溶液に、この発明のポリイミド多孔質膜を阻害しない範囲で、適宜配合することができる。

【0027】ポリイミド前駆体溶液は、フィルム状に流延して流延物とした後、少なくとも片面に溶媒置換速度調整材を配した積層フィルムとされる。ポリイミド前駆

体溶液の流延積層フィルムを得る方法としては特に制限はないが、該ポリイミド前駆体溶液を基台となるガラス等の板上或いは可動式のベルト上に流延した後、流延物表面を溶媒置換速度調整材で覆う方法、該ポリイミド前駆体溶液をスプレー法あるいはドクターブレード法を用いて溶媒置換速度調整材上に薄くコーティングする方法、該ポリイミド前駆体溶液をTダイから押出して溶媒置換速度調整材間に挟み込み、両面に溶媒置換速度調整材を配した3層積層フィルムを得る方法などの手法を用いることができる。

【0028】溶媒置換速度調整材としては、前記多層フィルムを凝固溶媒と接触させてポリイミド前駆体を析出させる際に、ポリイミド前駆体の溶媒及び凝固溶媒が適切な速度で透過する事が出来る程度の透過性を有するものが好ましい。特に、透気度が50~1000秒/100m<sup>2</sup>、特に250~800秒/100m<sup>2</sup>であるものが好ましい。溶媒置換速度調整材の膜厚は5~500μm、好ましくは10~100μmであり、フィルム断面方向に貫通した0.01~5μm、好ましくは0.03~1μmの孔が十分な密度で分散しているものが好適である。溶媒置換速度調整材の膜厚が上記範囲より小さくすると溶媒置換速度が速すぎる為に析出したポリイミド前駆体表面に緻密層が形成されるだけでなく凝固溶媒と接触させる際にシワが発生する場合があるので適当でなく、上記範囲より大きいと溶媒置換速度が遅くなる為にポリイミド前駆体内部に形成される孔構造が不均一となる。

【0029】溶媒置換速度調整材としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロースなどを材料とした不織布或いは多孔膜などが用いられ、特にポリオレフィン製の微多孔質膜を用いた際に、製造されたポリイミド多孔質フィルム表面の平滑性に優れるので好適である。

【0030】複層化されたポリイミド前駆体流延物は、溶媒置換速度調整材を介して凝固溶媒と接触させることでポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行う。ポリイミド前駆体の凝固溶媒としては、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン、水等のポリイミド前駆体の非溶媒またはこれら非溶媒99.9~40重量%と前記ポリイミド前駆体の溶媒0.1~60重量%とのの混合溶媒を用いることができる。非溶媒及び溶媒の組合せには特に制限はないが、凝固溶媒に非溶媒と溶媒からなる混合溶媒を用いた場合に析出したポリイミド前駆体の多孔質構造が均一となるので好適である。特に、凝固溶媒として、ポリイミド前駆体の溶媒0.1~50重量%と非溶媒99.9~50重量%とからなる混合溶媒を用いることが好ましい。

【0031】多孔質化されたポリイミド前駆体フィルムは、ついで熱イミド化処理或いは化学イミド化処理が施される。ポリイミド前駆体フィルムの熱イミド化は、溶媒置換速度調整材を取除いたポリイミド前駆体多孔質フ

イルムをピン、チャック或いはピンチロール等を用いて熱収縮が生じないように固定し、大気中にて280～500℃で5～60分間行われる。

【0032】ポリイミド前駆体多孔質フィルムの化学イミド化処理は、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物を脱水剤として用い、トリエチルアミン等の第三級アミンを触媒として行われる。また、特開平4-339835のように、イミダール、ベンズイミダゾール、もしくはそれらの置換誘導体を用いても良い。

【0033】ポリイミド前駆体多孔質フィルムの化学イミド化処理は、ポリイミド多孔質膜を複層構成で製造する場合に好適に用いられる。複層ポリイミド多孔質膜は、例えば溶媒置換速度調整材として用いるポリオレフィン微多孔膜表面をポリイミド多孔質膜層との界面接着性を改良するためにプラズマ、電子線或いは化学処理した後、ポリイミド前駆体溶液流延物と複層化し、凝固溶媒との接触によってポリイミド前駆体溶液流延物を析出、多孔質化し、得られた前駆体多孔質フィルムを複層化する。最後に化学イミド化処理を行うことで複層ポリイミド多孔質フィルムを製造することができる。複層ポリイミド多孔質フィルムの化学イミド化処理は、積層する溶媒置換速度調整材の融点或いは耐熱温度以下の温度範囲で行われることが好ましい。

【0034】また、該ポリイミド多孔質膜は单層あるいは複層いずれの構成であってもよくフィルム全体の膜厚が5～100μm、耐熱温度が200℃以上、特に105℃で8時間熱処理した際の熱収縮率は±1%以下であるものが好ましい。

【0035】ポリイミド前駆体多孔質フィルムの化学処理は、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物を脱水剤として用い、トリエチルアミン等の第三級アミンを触媒として行われる。また、特開平4-339835のように、イミダール、ベンズイミダゾール、もしくはそれらの置換誘導体を用いても良い。

【0036】熱処理或は化学処理したポリイミド多孔質フィルムのイミド化率は、80%以上、好ましくは95%以上である。イミド化率が80%より小さいと、フィルターを高温で使用する際に、イミド化による脱水が起こる、またはフィルターが変形してしまうので不都合である。

【0037】このようにして製造されるポリイミド多孔質フィルムは、前記製造条件の選択によって多少異なるが、空孔率25～55%、平均孔径0.01～2μm、最大孔径5μm以下であり、特に膜厚みが5～100μmである。

### 【0038】

【実施例】以下、実施例によりこの発明を具体的に説明するが、この発明はこれらの実施例に限定されるものではない。参考例、実施例、比較例における試験・評価方法または判定基準は次に示すとおりである。

【0039】ポリイミド多孔質膜（フィルム）の評価  
ポリイミド多孔質フィルムの膜厚、空孔率、平均孔径の測定は以下に従って行った。

ガーレー値：JIS-P8117によって測定。  
空孔率：所定の大きさに切取った多孔質フィルムの膜厚及び重量を測定し、目付重量から空孔率を次の式（1）によって求めた。式（1）のSは多孔質フィルムの面積、dは膜厚、wは測定した重量、Dはポリイミドの密度を意味し、ポリイミドの密度は1.34g/cm<sup>3</sup>とした。

$$\text{空孔率} = S \times d \times D / w \times 100$$

【0040】平均孔径：多孔質フィルム表面の走査型電子顕微鏡写真より、50点以上の開孔部について孔面積を測定し、該孔面積の平均値から式（2）に従って孔形状が真円であるとした際の平均直径を計算より求めた。式（2）のSaは孔面積の平均値を意味する。

$$\text{平均孔径} = 2 \times (Sa / \pi)^{1/2}$$

### 【0041】参考例1～4

テトラカルボン酸成分として乾燥したs-BPDAを、ジアミン成分として市販あるいは昇華精製したDADEを用い、NMP中、s-BPDAに対するDADEのモルを比0.994～1.000の間で調整して重合を行うことで、極限粘度数および濃度の異なるポリアミック酸溶液を得た。

### 【0042】実施例1

得られたポリイミド前駆体溶液（ポリイミド前駆体濃度：10重量%、溶液粘度：2620ポイズ、極限粘度数：3.25）を、研磨したステンレス板上に厚みが均一になるように流延し、溶媒置換速度調整材として透気度550秒/100mlのポリオレフィン製微多孔膜（宇部興産社製、UP3025）でシワの生じないように表面を覆った。該積層物をメタノール中に7分間浸漬し、ポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行った。この多孔質フィルムを水中に15分間浸漬した後、ピンセンターに固定した状態で、大気中にて320℃、10分間熱処理を行った。得られたポリイミド多孔質膜は、ガーレー値が108秒/100ml、空孔率が38%で、膜厚みが28μmで、平均孔径が0.15μmであった。

### 【0043】比較例1

得られたポリイミド前駆体溶液（ポリイミド前駆体濃度：10重量%、溶液粘度：124ポイズ、極限粘度数：1.91）を使用した他は実施例1と同様に実施して、ポリイミド多孔質膜を得た。得られたポリイミド多孔質膜は、ガーレー値が298秒/100ml、空孔率が64%で、膜厚みが36μmで、平均孔径が0.40μmであった。

### 【0044】実施例2

得られたポリイミド前駆体溶液（ポリイミド前駆体濃度：9.5重量%、溶液粘度：1076ポイズ、極限粘度数：3.40）を使用した他は実施例1と同様に実施

して、ポリイミド多孔質膜を得た。得られたポリイミド多孔質膜は、ガーレー値が103秒／100m<sup>1</sup>、空孔率が38%で、膜厚みが28μmで、平均孔径が0.13μmであった。また、実施例1および実施例2で得られたポリイミド多孔質膜の断面電子顕微鏡写真から、独立孔の割合は20%以下であった。

#### 【0045】比較例2

得られたポリイミド前駆体溶液（ポリイミド前駆体濃度：11重量%、溶液粘度：250ボイズ、極限粘度数：1.85）を使用した他は実施例1と同様に実施して、ポリイミド多孔質膜を得た。得られたポリイミド多孔質膜は、ガーレー値が1240秒／100m<sup>1</sup>、空孔率が56%で、膜厚みが50μmで、平均孔径が0.15μmであった。

#### 【0046】参考例5

テトラカルボン酸成分として乾燥したs-BPDAを、ジアミン成分として昇華精製したPPDを用い、NMP中、s-BPDAに対するDADEのモルを比0.999で調整して重合を行うことで、極限粘度数3.32および濃度9.5重量%のポリアミック酸溶液を得た。

#### 【0047】実施例3

参考例5で得られたポリイミド前駆体溶液を使用し、メタノールの変わりにメタノール／イソプロピルアルコール（体積比1／1）の混合溶媒を使用した他は実施例1と同様に実施して、ポリイミド多孔質膜を得た。得られたポリイミド多孔質膜は、ガーレー値が197秒／100m<sup>1</sup>、空孔率が48%で、膜厚みが23μmで、平均孔径が0.20μmであった。また、実施例1～3で得られたポリイミド多孔質膜は比較例1、比較例2で得ら

れたポリイミド多孔質膜に比べて引張強度の大きいものであった。

#### 【0048】実施例4

実施例3で得られたポリイミド多孔質膜をアルゴンガスの雰囲気中で、通気性の炭素シートに挟み込み、昇温速度10°C／分で、1400°Cまで昇温して多孔質炭素膜を得た。この多孔質炭素膜は、空孔が炭化前の空孔より概ね70%小さくなっている。走査型電子顕微鏡写真的結果よりポリイミドが有していた微細な連続孔を保持していることが確認された。続いて、熱間等方圧装置（HIP）により、アルゴンガス中、昇温速度5°C／分、圧力150MPaで、温度3000°Cまで昇温し、120分保持した。降温後、得られた黒鉛膜は、光沢のある多孔質膜を呈していた。この多孔質黒鉛膜は、黒鉛化前の空孔より少し小さくなっている。走査型電子顕微鏡写真的結果より微細な連続孔を有していることが確認された。

#### 【0049】

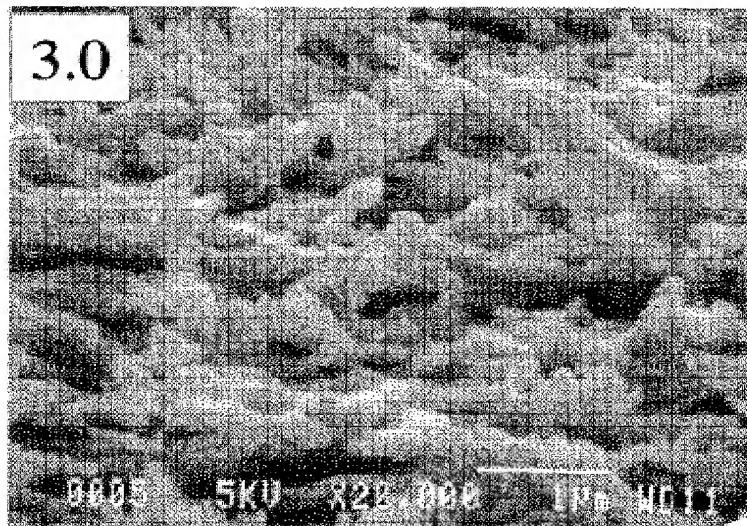
**【発明の効果】**この発明のポリイミド多孔質膜は、耐熱性が高く、微細な連続孔を有しているため、透過性が良好で圧力損失が小さい。この発明によれば、均質で耐熱性が高く、微細な連続孔を有しているため、透過性が良好で圧力損失が小さいポリイミド多孔質膜を容易に得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

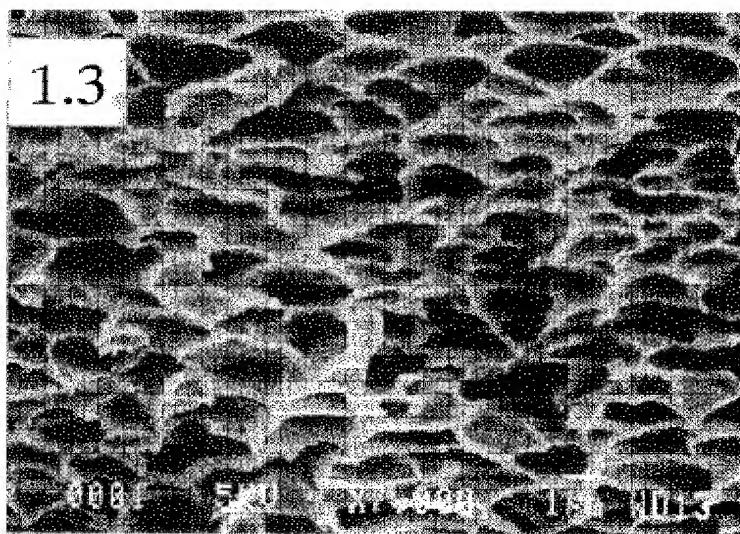
【図1】図1は、この発明の範囲内の一例のポリイミド多孔質膜の断面電子顕微鏡写真である。

【図2】図2は、この発明の範囲外の一例のポリイミド多孔質膜の断面電子顕微鏡写真である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.C1. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーコード(参考)
B 3 2 B	27/34	B 3 2 B	27/34
// H O 1 M	2/16	H O 1 M	2/16
C O 8 L	79:08	C O 8 L	79:08
P			

F ターム(参考) 4D006 GA41 LA06 MA06 MA21 MA22  
MA28 MB03 MB15 MC58 MC58X  
NA10 NA12 NA41 NA62 PA01  
PB66 PC73 PC80  
4F074 AA74 CB44 DA02 DA23 DA24  
DA49  
4F100 AK49A AK49B BA02 BA14  
DC11A DC11B DJ03A DJ03B  
GB41 JA06A JA06B JA20  
5H021 BB13 CC08 HH00 HH01 HH02